

Removing accompanying material from flat textiles - threads or animal hair by treatment with supercritical fluid

Patent number: DE4004111
Publication date: 1990-08-23
Inventor: KNITTEL DIERK (DE); BUSCHMANN HANS-JUERGEN DR (DE); SCHOLLMAYER ECKHARD DR RER NAT (DE)
Applicant: DEUTSCHES TEXTILFORSCHZENTRUM (DE)
Classification:
- international: D06B19/00; D06L1/00; D06L1/06; D06L1/18; D06M11/46; D06M11/61; D06M13/02; D06M13/08
- european: D06B19/00; D06F43/00D; D06L1/00; D06L1/06; D06M11/76; D06M13/02; D06M23/10B; D06P1/92B2; D06P1/92B4
Application number: DE19904004111 19900210
Priority number(s): DE19893904515 19890215; DE19904004111 19900210

Abstract of **DE4004111**

Textile flat goods, threads or animal hair are pre-treated with a supercritical fluid, to remove accompanying material. Pref treatemnt is for 0.5-60 (2-15) mins, at 8-250 (31-197 deg C and 30-300 bars, using as fluid alkanes, NH₃, fluorochloro-alkanes, CO₂ and/or CO. Textile hair, esp raw wool, is treated with ethane, partic by passing the supercritical fluid through a pile of the hair, esp a press-cake. **ADVANTAGE** - The accompanying materials (I), eg emulsifiers or sixes, are removed by a quick method which is economical in energy and forms no waste water. Solubility of (I) in the fluid is high, and (I) are easily removed from the fluid and can be processed and/or re-used. The goods do not have to be dried. Treatment of animal hair gives wool grease, for use in pharmacy and cosmetics. the fluid may be non-toxic; leakage does not then release poisonous substances into the atmos; any fluid adsorbed by the goods is easily removed by lowering the pressure or temp, or increasing the vol.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 40 04 111 C 2

②① Aktenzeichen: P 40 04 111.5-43
②② Anmeldetag: 10. 2. 90
④③ Offenlegungstag: 23. 8. 90
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 19. 8. 99

⑤① Int. Cl. 6:
D 06 L 1/00
D 06 L 1/06
D 06 L 1/18
D 06 B 19/00
D 06 M 11/61
D 06 M 11/46
D 06 M 13/02
D 06 M 13/08

DE 40 04 111 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑤⑥ Innere Priorität:

P 39 04 515. 3 15. 02. 89

⑦③ Patentinhaber:

Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West
e.V., 47798 Krefeld, DE

⑦④ Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner, 50667
Köln

⑦② Erfinder:

Knittel, Dierk, Priv.-Doz. Dr., 47809 Krefeld, DE;
Buschmann, Hans-Jürgen, Dr., 47807 Krefeld, DE;
Schollmeyer, Eckhard, Dr.rer.nat. habil., 47906
Kempen, DE

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

Textilveredlung 26 (1991) 192-5;

⑤④ Verfahren zur Vorbehandlung von textilen Flächengebilden oder Garnen

⑤⑦ Verfahren zur Vorbehandlung von textilen Flächenge-
bilden oder Garnen, bei dem die Flächengebilde oder
Garne zur Entfernung der Faserbegleitstoffe mit einem
Fluid behandelt werden, dadurch gekennzeichnet, daß als
Fluid ein überkritisches Fluid verwendet wird.

: 40 04 111 C 2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung von textilen Flächengebilden oder Garnen gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

5 Für die Herstellung von textilen Flächengebilden, d. h. Geweben oder Wirkwaren sowie für die Herstellung und Verarbeitung von Garnen, d. h. Multifilamentgarne und Fasergarne, ist es erforderlich, bestimmte Faserbegleitstoffe gezielt auf die jeweils zu verarbeitenden Garne aufzutragen und hierdurch beispielsweise das Reibungsverhalten der Garne, die Beständigkeit derselben gegenüber einer mechanischen Beanspruchung zu verbessern oder die elektrostatische Aufladung der Garne zu verringern. Hierbei können diese Faserbegleitstoffe, die auch als Präparationen bezeichnet werden, in
10 niedermolekulare und hochmolekulare Präparationen eingeteilt werden.

Die niedermolekularen Präparationen, die üblicherweise im Bereich der Garnverarbeitung bzw. zur Herstellung von Maschenwaren, wie beispielsweise Singlejersey oder Interlock, verwendet werden, bestehen in der Regel aus einem Gemisch aus einem Emulgator, wie beispielsweise einem ethoxilierten Addukt, mit einem Fett, Paraffinkohlenwasserstoff, Wachs.

15 Die hochmolekularen Präparationen, die auch üblicherweise als Schlichte bezeichnet und in der Regel vor dem Verweben der Garne auf die Kette appliziert werden, lassen sich in natürliche hochmolekulare Produkte und synthetische hochmolekulare Produkte einteilen. Hierbei wird die Gruppe der natürlichen hochmolekularen Präparationen im wesentlichen von Stärke, Stärkederivaten und Zellulosederivaten, wie beispielsweise Carboxymethylzellulose oder Methylzellulose, gebildet, während die Gruppe der synthetischen hochmolekularen Präparationen überwiegend aus Polyacrylat-,
20 Polyvinylacetat- und Polyesterharzprodukten besteht, wobei auch Mischungen von synthetischen und natürlichen Präparationen bekannt sind.

Die vorstehend genannten Faserbegleitstoffe (Präparationen) müssen vor der weiteren Verarbeitung der Garne oder Flächengebilde, beispielsweise vor dem Färben, Drucken oder Ausrüsten, entfernt werden.

25 Zur Entfernung der zuvor genannten Faserbegleitstoffe sind im wesentlichen zwei Verfahren bekannt, die sich durch das jeweils verwendete Behandlungsfliuid unterscheiden. So werden üblicherweise die auf Garne applizierten niedermolekularen Präparationen sowie die Schlichten von Geweben durch Behandlung mit wäßrigen Fluida ausgewaschen, wobei diese Fluida neben Wasser noch Alkalispender sowie Tenside, vorzugsweise nichtionische oder anionische Tenside, aufweisen. Für die Entfernung von niedermolekularen Präparationen von Wirkwaren ist es daneben noch bekannt, diese niedermolekularen Präparationen mittels organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Perchlorethylen oder Nethylenchlorid, zu entfernen.
30

Die vorstehend beschriebenen bekannten Verfahren weisen den Nachteil auf, daß bei der Behandlung mit wäßrigen Systemen ein nachträgliches Trocknen der gewaschenen Flächengebilde, bzw. Garne erforderlich ist, was wegen der hohen Verdampfungswärme des Wassers relativ energieaufwendig ist.

35 Darüber hinaus werden teilweise pro kg Ware zwischen etwa 5 l und etwa 300 l Wasser benötigt, so daß entsprechend hohe Abwassermengen anfallen.

Bei der Verwendung von organischen Lösungsmitteln sind erhöhte Sicherheitsvorkehrungen zu treffen. Außerdem wird durch die behandelte Ware, insbesondere bei synthesefaserhaltigen Waren, ein Teil des Lösungsmittels, d. h. zwischen etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 2,5 Gew.-%, von der Ware adsorbiert. Daneben ist es bei paraffinhaltigen Präparationen bisweilen erforderlich, die jeweils so präparierte Ware zunächst im wäßrigen System und anschließend mit Lösungsmitteln zu behandeln, um die Präparation restlos zu entfernen.
40

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der angegebenen Art zur Verfügung zu stellen, durch das die vorstehend genannten Faserbegleitstoffe besonders gut entfernt werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

45 Erfindungsgemäß wird somit ein Verfahren zur Vorbehandlung von textilen Flächengebilden oder Garnen vorgeschlagen, bei dem das Flächengebilde oder Garn zur Entfernung der Faserbegleitstoffe mit einem Fluid behandelt wird, wobei dieses Fluid ein überkritisches Fluid ist. Hierbei wird unter dem Begriff überkritisches Fluid ein solches System verstanden, bei dem der Druck und/oder die Temperatur des Fluids oberhalb des für das jeweilige Fluid charakteristischen kritischen Druckes, der für das jeweilige Fluid charakteristischen kritischen Temperatur und/oder das Volumen unterhalb dem kritischen Volumen liegen. Mit anderen Worten befindet sich somit das überkritisches Fluid oberhalb des kritischen Punktes, wobei ein derartiges System auch als superkritisches Gas oder Flüssigkeit im superkritischen Zustand bezeichnet wird. In diesem Zustand weist das überkritisches Fluid annähernd die Viskosität des entsprechenden Gases und eine Dichte auf, die annäherungsweise der Dichte des entsprechend verflüssigten Gases entspricht.
50

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. So lassen sich mit dem überkritischen Fluid die zuvor genannten Faserbegleitstoffe besonders gut und schnell entfernen, was auf die zuvor genannte, mit einem Gas vergleichbar geringe Viskosität und die mit einer entsprechenden Flüssigkeit vergleichbare Dichte erklärt wird. Mit anderen Worten wird durch Anwendung des überkritischen Fluids bedingt durch dessen niedrige Viskosität die Kinetik des Stoffaustausches erhöht, während die mit einer entsprechenden Flüssigkeit vergleichbare Dichte des überkritischen Fluids dessen gute Lösevermögen für die vorstehend genannten Faserbegleitstoffe sicherstellt. Darüber hinaus besteht der Vorteil, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kein Abwasser auftritt, da die Faserbegleitstoffe nach dem Entfernen von der Ware in dem überkritischen Fluid gelöst dispergiert und/oder emulgiert sind und relativ leicht hieraus entfernt werden können. Auch ist im Vergleich zu den vorstehend beschriebenen bekannten Verfahren die Energiebilanz bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wesentlich günstiger, da nicht, wie bei Anwendung von wäßrigen Systemen, die Ware nach der Entfernung der Faserbegleitstoffe getrocknet werden muß. Vielmehr bewirken eine einfache Temperatur- bzw. Druckabsenkung und/oder eine Vergrößerung des Volumens, daß das überkritisches Fluid in das entsprechende Gas umgewandelt wird, während die hierin gelösten Faserbegleitstoffe als flüssige oder feste Produkte zurückbleiben. Dies wiederum führt dazu, daß die so von dem überkritischen Fluid abgetrennten Faserbegleitstoffe einfach aufgearbeitet und/oder wiederverwendet werden können, so daß sie ohne grobe Reinigung erneut beispielsweise zum Präparieren bzw. Schlichten verwen-
65

det werden können.

Die zuvor beschriebene Isolierung der Faserbegleitstoffe, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in besonders einfacher Weise durch eine Temperatur- bzw. Druckabsenkung und/oder eine Vergrößerung des Volumens erreicht werden kann, bietet sich insbesondere dann an, wenn das erfindungsgemäße Verfahren zur Reinigung eingesetzt wird. Hierbei fallen dann die in dem überkritischen Fluid gelösten, dispergierten und/oder emulgierten Fette, Wachse und sonstige Verschmutzungen bei einer entsprechenden Temperatur- bzw. Druckabsenkung und/oder einer Volumenvergrößerung des überkritischen Fluids als feste bis pastöse Masse an.

Wird darüber hinaus noch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als überkritisches Fluid ein nicht toxisches System verwendet, so hat dies den weiteren Vorteil, daß selbst bei einer plötzlich auftretenden Undichtigkeit in der jeweils eingesetzten Maschine keine giftigen Stoffe in die Atmosphäre entweichen können. Selbst wenn die jeweils behandelte Ware einen Teil des überkritischen Fluids adsorbiert, was bei der Verwendung von Perchlorethylen nach dem bekannten Verfahren der Fall ist, kann dieser von der Ware adsorbierte Anteil besonders einfach und schnell entfernt werden, da hierfür lediglich eine Druck-, Temperaturniedrigung und/oder Volumenvergrößerung erforderlich sind, um den adsorbierten Anteil des überkritischen Fluids restlos aus der jeweils behandelten Ware zu entfernen.

Üblicherweise werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Flächengebilde oder Garne mit dem überkritischen Fluid etwa 30 Sekunden bis etwa 60 Minuten behandelt. Hierbei hängt die Behandlungszeit von der jeweils behandelten Chargengröße, den zu entfernenden Faserbegleitstoffen, der Warendichte und dem eingesetzten überkritischen Fluid ab, wobei festgestellt werden konnte, daß vorzugsweise Behandlungszeiten zwischen etwa 2 Minuten und etwa 15 Minuten ausreichen, um die auf Garne oder Flächengebilde applizierten Präparationen restlos zu entfernen. Diese relativ kurzen Behandlungszeiten gelten insbesondere für solche Anwendungsfälle, bei denen die jeweils zu behandelnde Ware aufgrund ihrer Warenstruktur bzw. ihrer Warenaufmachung besonders gut zu durchströmen ist, was beispielsweise für Flächengebilde mit einem Quadratmetergewicht zwischen etwa 80 g und etwa 150 g oder für die Strangbehandlung von Flächengebilden zutrifft.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren angewendete Behandlungstemperatur richtet sich nach dem jeweils verwendeten Fluid und der zu behandelnden Ware. Üblicherweise liegt diese Temperatur zwischen etwa 8°C und etwa 250°C, vorzugsweise zwischen etwa 31°C und etwa 197°C, wobei beispielsweise bei Waren aus Wolle oder Baumwolle vorzugsweise die Temperaturen nicht über 100°C betragen sollen. Bei Waren aus Synthefasern bzw. mit einem Synthefaseranteil können auch Temperaturen zwischen etwa 100°C und etwa 200°C, vorzugsweise Temperaturen zwischen etwa 100°C und etwa 150°C, angewendet werden, da überraschenderweise festgestellt wurde, daß durch Verwendung des überkritischen Fluids die Gefahr der Bildung von Lauffalten verringert wird. Weiterhin wurde beobachtet, daß im Vergleich zu einer wäßrigen Behandlung die Strukturentwicklung, d. h. das Volumen der behandelten Ware, verbessert wurde, so daß insbesondere für solche Waren, bei denen durch die Vorbehandlung die Strukturentwicklung ausgelöst wird, das erfindungsgemäße Verfahren besonders gut einsetzbar ist. Auch wird bei den zuvor genannten relativ hohen Temperaturen, d. h. Temperaturen zwischen etwa 100 und etwa 180°C, die Löslichkeit der Präparationen vergrößert, so daß die Behandlungszeiten entsprechend verkürzt werden können.

Der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren anzuwendende Druck richtet sich nach dem jeweils eingesetzten Fluid. Üblicherweise variiert dieser Druck zwischen etwa 30 bar und etwa 230 bar, vorzugsweise zwischen etwa 70 bar und etwa 300 bar.

Grundsätzlich kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als überkritisches Fluid jedes System eingesetzt werden, das sich unter den zuvor genannten Temperaturen und Drücken im überkritischen Zustand befindet. Vorzugsweise werden hierfür als überkritisches Fluid Alkane, insbesondere Ethan, Propan oder Pentan, Ammoniak, Fluor-Chlor-Alkane, Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid jeweils allein oder in Mischungen miteinander eingesetzt. So ist beispielsweise das überkritische Fluid Ethan für solche Behandlungen geeignet, bei denen die Behandlungstemperaturen oberhalb von etwa 35°C und der Behandlungsdruck über etwa 50 bar liegen. Das überkritische Fluid Propan wird für Behandlungen mit einer Temperatur oberhalb von etwa 100°C und einem Druck oberhalb von etwa 42 bar, das überkritische Fluid Pentan wird für Behandlungen bei Temperaturen oberhalb etwa 197°C und einem Druck oberhalb von etwa 34 bar, das überkritische Fluid Trifluor-Chlor-Ethan wird für Behandlungen bei Temperaturen oberhalb von etwa 29°C und einem Druck oberhalb von etwa 38 bar, das überkritische Fluid Ethylen wird für Behandlungen bei einer Temperatur oberhalb von etwa 9°C und bei einem Druck von etwa oberhalb 50 bar und das überkritische Fluid Ammoniak wird beispielsweise bei einer Behandlung oberhalb von 132°C und einem Druck oberhalb von etwa 120 bar eingesetzt.

Besonders gute Ergebnisse erzielt man bei der Vorbehandlung von Garnen bzw. Flächengebilden mit überkritischem Kohlendioxid bei Behandlungstemperaturen von oberhalb etwa 32°C und einem Behandlungsdruck von oberhalb etwa 74 bar, da dieses überkritische Fluid sehr gute Löseeigenschaften für eine Reihe von Präparationen hat. Darüber hinaus ist es ferner untoxisch, so daß bei einer Undichtigkeit in der jeweils für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Maschine hier keine nennenswerte Gefahr auftritt, weil in diesem Fall das überkritische Fluid als Kohlendioxid-Gas entweicht. Auch können wegen der vorstehend genannten, relativ niedrigen kritischen Temperatur mit überkritischem Kohlendioxid insbesondere gut solche Waren behandelt werden, bei denen beispielsweise ein zu starkes Schrumpfen oder Verfilzen verhindert werden soll, so daß mit einem derartigen überkritischen Fluid besonders gut Präparationen auf Woll- oder Baumwollartikeln entfernt werden können. Auch konnte festgestellt werden, daß sich ein derartiges überkritisches Fluid für die Rohwollwäsche einsetzen läßt, da hiermit neben den natürlichen Fetten und Wachsen der Rohwolle auch besonders gut und schnell sonstige Verschmutzungen, wie beispielsweise Schmutzpartikel, Staub, Urin, Kot entfernt werden können.

Ferner ist es möglich, anstelle der einzelnen vorstehend genannten überkritischen Fluida eine Mischung von überkritischen Fluida zu verwenden, wobei vorzugsweise auch binäre und ternäre Gemische eingesetzt werden. Hierdurch wird es ermöglicht, die Eigenschaften des jeweils eingesetzten Fluidgemisches auf die jeweiligen Anforderungen, d. h. die jeweils applizierte Präparation bzw. die vorhandenen Faserbegleitstoffe und die zu behandelnde Ware, anzupassen. Wird beispielsweise von dem eingesetzten Fluidgemisch gefordert, daß es gleichzeitig niedermolekulare und hochmolekulare Präparationen entfernen soll, so empfiehlt es sich, in einem derartigen Fall beispielsweise mit einem binären Gemisch ei-

nes chlorierten Alkans bzw. Alkens und einem Alkohol, vorzugsweise Ethanol, zu arbeiten. Hierbei wird die niedermolekulare Präparation und ein Teil der hochmolekularen Präparation von dem chlorierten Alkan bzw. Alken, wie beispielsweise Trichlorethylen oder Methylenchlorid, gelöst, während der noch verbleibende Anteil der hochmolekularen Präparationen durch den Alkohol entfernt wird.

5 Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß dem überkritischen Fluid bzw. Fluidgemisch ein Moderator zugesetzt wird. Hierbei werden durch Zusatz des Moderators, der sich nicht zwangsläufig im überkritischen Zustand befinden muß, gezielt die Löseeigenschaften für Präparationen bzw. bestimmte sonstige Faserbegleitstoffe eines derartigen überkritischen Fluids bzw. Fluidgemisches auf die jeweiligen Anforderungen abgestimmt, so daß hierdurch auch besonders gut wasserlösliche Präparationen oder Verschmutzungen, wie Kot, Urin, Staub entfernt
10 werden können. So konnte beispielsweise festgestellt werden, daß mit überkritischem Kohlendioxid, das einen Zusatz von Wasser als Moderator aufwies, besonders gut eine Mischung von einer niedermolekularen Präparation, bestehend aus höheren Paraffinkohlenwasserstoffen mit Emulgator, mit höhermolekularen Präparationen, bestehend aus Polyacrylsäurederivaten, Polyesterharzen oder Polyvinylacetaten (vollverseift oder teilverseift), entfernt wurde, so daß ein derartiges System insbesondere zum Entschlichten von Webwaren besonders gut geeignet ist.

15 Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß als Moderator zusätzlich zu dem Wasser oder anstelle des Wasser Tenside, insbesondere nichtionische oder anionische Tenside, zugesetzt werden. Durch einen derartigen Tensidzusatz erhöht sich das Lösevermögen des überkritischen Fluids bzw. Fluidgemisches für insbesondere höhermolekulare Präparationen oder Verschmutzungen, wie z. B. Staub, Kot und/oder Urin, so daß dieses System ebenfalls insbesondere zum Entschlichten eingesetzt wird. Bei besonders schwer löslichen niedermolekularen Präparationen, die beispielsweise aus höheren Paraffinkohlenwasserstoffen bestehen, reicht in der Regel das überkritische Fluid, beispielsweise Kohlendioxid oder die zuvor genannten Alkane, allein. Hingegen kann es bei solchen niedermolekularen
20 Präparationen, die polare Bestandteile aufweisen, empfehlenswert sein, dem überkritischen Fluid Wasser und/oder die zuvor genannten Tenside zuzusetzen, um hierdurch schneller noch die polaren Substanzen zu entfernen.

Bei den als Moderator verwendeten Tensiden handelt es sich üblicherweise um die an sich bekannten nichtionischen oder anionischen Tenside, wie beispielsweise Alkylbenzolsulfate, -sulfonate, lineare Alkylsulfate, -sulfonate, ethoxylierte Alkylphenole und/oder ethoxylierte Fettalkohole, wobei sowohl die zuvor genannten Produkte allein als auch in Mischung eingesetzt werden können.

Üblicherweise liegen die zuvor genannten Moderatoren in dem überkritischen Fluid bzw. Fluidgemisch in einer Konzentration zwischen etwa 1 Vol.-% und etwa 10 Vol.-%, vorzugsweise zwischen etwa 2 Vol.-% und etwa 5 Vol.-%, bezogen auf das Volumen des verwendeten Fluids bzw. Fluidgemisches, vor.

30 Abhängig von der jeweils zu behandelnden Ware und deren Aufmachung richtet sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Flottenverhältnis. Üblicherweise variiert es zwischen einem Wert von 1 : 2 bis etwa 1 : 100, vorzugsweise zwischen etwa 1 : 8 bis 1 : 25. Soll beispielsweise die niedermolekulare Präparation von einem als Kreuzspule aufgemachten Garn entfernt werden, so kann dies bei relativ niedrigen Flottenverhältnissen, beispielsweise Flottenverhältnissen zwischen 1 : 2 bis 1 : 10, geschehen. Soll hingegen eine hochmolekulare Präparation von einem auf einen Warenträger aufgewickelten Flächengebilde, beispielsweise einem Gewebe, entfernt werden, so liegt hierbei üblicherweise das Flottenverhältnis zwischen 1 : 8 bis etwa 1 : 20. Bei einer Strangbehandlung von Flächengebilden, beispielsweise Gewebe, Singlejersey in Schlauchform oder aufgeschnitten, kann abhängig von der jeweils eingesetzten Maschine das Flottenverhältnis variieren. Bei den sogenannten Kurzflottenmaschinen variiert das Flottenverhältnis in einem Bereich zwischen etwa 1 : 5 bis etwa 1 : 15, während die Overflow-Typen üblicherweise bei einem Flottenverhältnis zwischen etwa
40 1 : 20 bis etwa 1 : 40 arbeiten.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß während der Behandlung das überkritische Fluid kontinuierlich gereinigt wird. Hierdurch wird eine Erhöhung der Lösekinetik der Faserbegleitstoffe erreicht, da die Konzentration der abgelösten bzw. abgeschwemmten Faserbegleitstoffe in dem Fluid durch die kontinuierliche Reinigung desselben auf einen geringen Wert gehalten wird. Selbstverständlich ist es jedoch auch möglich, insbesondere bei groben Flottenverhältnissen, auf eine derartige kontinuierliche Reinigung des jeweils verwendeten Fluids bzw. Fluidgemisches zu verzichten, so daß nach Beendigung der Behandlung das mit den Faserbegleitstoffen beladene Fluid regeneriert wird.

50 Zur Regeneration des mit den Faserbegleitstoffen beladenen Fluids bestehen mehrere Möglichkeiten. So sieht eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, daß das beladene Fluid über entsprechende Filter gepumpt wird, wobei diese Filter die gelösten Faserbegleitstoffe adsorbieren bzw. die abgeschwemmten Faserbegleitstoffe abfiltrieren. Hierfür eignen sich insbesondere die an sich bekannten Kieselgel-, Kieselgur-, Kohle-, Zeolithe- und Aluminiumoxidfilter.

65 Ferner besteht die Möglichkeit, das mit den Faserbegleitstoffen beladene Fluid bzw. Fluidgemisch durch eine Temperatur- bzw. Druckerniedrigung oder eine Volumenvergrößerung zu regenerieren. Hierbei wandelt sich das überkritische Fluid in das entsprechende Gas bzw. das überkritische Fluidgemisch in die entsprechenden Gase um, das bzw. die dann entsprechend aufgefangen wird bzw. werden und erneut zur Entfernung von Faserbegleitstoffen verwendet werden können. Hierbei scheiden sich die Faserbegleitstoffe als flüssige oder feste Produkte ab, die entsprechend, wie vorstehend beschrieben, erneut für die weitere Präparierung bzw. Schlichtung von Garnen einsetzbar sind oder zur Isolierung wertvoller Rohstoffe weiter aufgearbeitet werden können.

Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht einen Zweistufenprozeß vor. Hierbei wird in der ersten Stufe die Ware mit einem nicht überkritischen Fluid behandelt. In der sich hier anschließenden zweiten Stufe werden die Druck-, Temperatur- und/oder Volumenbedingungen derartig geändert, daß das zunächst nicht überkritische Fluid in den überkritischen Zustand überführt wird, wobei eine derartige Behandlung nur sinnvollerweise mit solchen Fluida durchgeführt werden kann, die unter Raumtemperaturbedingungen flüssig sind.

In Abwandlung der zuvor beschriebenen Verfahrensvariante sieht eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, daß die zweite Stufe mit einem anderen Fluid durchgeführt wird als die erste Stufe. So können beispielsweise Waren zunächst mit Wasser, wäßrigen Systemen oder organischen Lösungsmitteln behandelt werden und

ggf. nach mechanischer Entfernung des Wassers bzw. der organischen Lösungsmittel anschließend der Behandlung mit dem überkritischen Fluid unterworfen werden, wobei hierdurch eine Verdrängung des bereits mit Faserbegleitstoffen, insbesondere mit Verschmutzungen (z. B. Kot, Urin, Staub) beladenen Wassers bzw. der organischen Lösungsmittel durch das überkritische Fluid erfolgt. Durch eine derartige Verfahrensweise, die ein besonders gutes Entfernen sowohl von polaren als auch nicht polaren Faserbegleitstoffen sicherstellt, wird zudem noch erreicht, daß im Falle der Anwendung von Wasser eine energieaufwendige Trocknung entfallen kann und im Falle der Verwendung von organischen Lösungsmitteln keine Adsorption derselben an der Ware stattfindet.

Wie bereits vorstehend ausgeführt, kann zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die hierbei zu behandelnde Ware unterschiedlich aufgemacht sein. So ist es beispielsweise möglich, die Ware auf einen Warenträger aufzuwickeln, d. h. bei Garnen auf einen entsprechenden Kreuzspulträger und bei Flächengebilden auf einen entsprechenden Baum, und anschließend die so aufgemachte Ware in einem Autoklaven unter den vorstehend genannten Bedingungen mit dem überkritischen Fluid zu behandeln. Insbesondere bei solchen Flächengebilden, bei denen durch die Vorbehandlung eine Struktur entwickelt werden soll, ist es empfehlenswert, eine Strangbehandlung vorzunehmen. Hierzu wird ein endloser Strang kontinuierlich mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit innerhalb eines als Jets ausgebildeten Autoklaven transportiert, wobei die in Strangform aufgemachte Ware zeitweise in das überkritische Fluid eintaucht.

Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand von zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

15 Garn- und Naschenwareproben, nachfolgend bezeichnet mit Garn 1 bis 8 und Maschenware 9 bis 15, wurden in einem Laborautoklaven unter folgenden Bedingungen behandelt:

Fluid: Überkritisches Kohlendioxid

Behandlungszeit: 2 Minuten

Behandlungsdruck: 90 bar

Behandlungstemperatur: 50°C.

Von jeder der 15 Proben wurden vor und nach der Behandlung durch Extraktion in Anlehnung an DIN 54 278 die Präparationsmittelaufgabe bestimmt, wobei anstelle der in der Norm vorgeschlagenen Lösungsmittel eine Sukzessivextraktion mit Trichlorethylen und Wasser durchgeführt wurde. Bei polyesterhaltigen Proben wurden zusätzlich im Trichlorethylenextrakt die Konzentration der extrahierten Oligomere nach Textil-Praxis 28, 1973, S. 345 quantitativ bestimmt und in Abzug gebracht.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1

	Präparationsmittelaufgabe in Gew.-%	
	vor der Behandlung	nach der Behandlung
Garn 1	4,8	0,2
Garn 2	6,2	0,1
Garn 3	0,9	< 0,05
Garn 4	2,1	0,15
Garn 5	2,5	0,08
Garn 6	3,1	0,1
Garn 7	2,6	0,1
Garn 8	1,8	0,05
Maschenware 9	7,5	0,1
Maschenware 10	6,3	0,2
Maschenware 11	2,4	< 0,05
Maschenware 12	4,8	0,15
Maschenware 13	5,2	0,12
Maschenware 14	3,7	0,2
Maschenware 15	3,3	0,1

Wie dieser Tabelle zu entnehmen ist, sind durch die vorstehend beschriebene Behandlung alle Präparationen nahezu quantitativ entfernt worden. Hierbei handelte es sich um niedermolekulare Präparationen, wie durch infrarotspektrosko-

pische Untersuchungen sowie an der Hand der Konsistenz der extrahierten Präparationen festgestellt werden konnte.

Beispiel 2

5 10 Gewebeproben, die nachstehend mit Gewebe 1 bis 10 bezeichnet sind, wurden in dem zuvor genannten Laborautoklaven unter folgenden Bedingungen behandelt:

Fluid: Überkritisches Kohlendioxid mit 4 Vol.-% Wasser und 2 Gew.-% anionisches Tensid

Behandlungszeit: 4 Minuten

Behandlungsdruck: 110 bar

10 Behandlungstemperatur: 70°C.

Von den Gewebeproben wurden zunächst die auf die Kette applizierte Schlichte (hochmolekulare Präparation) qualitativ durch Anfärbung nach Melliand Textilberichte, (1980), S. 271 und (1981), S. 179 ermittelt. Hierbei zeigte sich, daß auf den Geweben 1 bis 4 eine Polyesterharzschlichte, auf den Geweben 5 bis 7 eine Polyacrylatschlichte, auf den Geweben 8 und 9 eine Polyvinylacetat-Schlichte und auf dem Gewebe 10 eine Carboxymethylzelluloseschlichte vorhanden

15 war.

Sowohl vor als auch nach der Behandlung wurde durch quantitative Extraktion in Anlehnung an DIN 54 278 die Präparationsmittelaufgabe beschrieben, wobei jedoch hierbei eine sukzessive Extraktion mit Trichlorethylen und Wasser durchgeführt wurde. In dem Trichlorethylenextrakt wurden für die polyesterhaltigen Gewebe zusätzlich noch, wie vorstehend beschrieben, die Konzentration an mitextrahierten Oligomeren bestimmt und bei den nachfolgenden Werten entsprechend abgezogen. Das Ergebnis der quantitativen Präparationsmittelbestimmung ist in der nachfolgenden Tabelle 2 wiedergegeben:

Tabelle 2

Präparationsmittelaufgabe

in Gew.-%

vor der Behandlung nach der Behandlung

30	Gewebe 1	4,2	0,2
	Gewebe 2	3,8	0,1
	Gewebe 3	3,3	0,25
35	Gewebe 4	2,9	0,15
	Gewebe 5	4,7	0,2
	Gewebe 6	5,2	0,2
40	Gewebe 7	5,5	0,25
	Gewebe 8	3,8	0,1
45	Gewebe 9	3,9	0,2
	Gewebe 10	4,2	0,4

Wie der vorstehenden Tabelle 2 zu entnehmen ist, wird durch die Behandlung mit dem überkritischen Fluid innerhalb

50 von kürzester Zeit die Schlichte soweit entfernt, daß die Ware einwandfrei gefärbt werden konnte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung von textilen Flächengebilden oder Garnen, bei dem die Flächengebilde oder Garne zur Entfernung der Faserbegleitstoffe mit einem Fluid behandelt werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluid ein überkritisches Fluid verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Flächengebinde bzw. Garn mit dem überkritischen Fluid etwa 30 Sekunden bis etwa 60 Minuten, vorzugsweise etwa 2 Minuten bis etwa 15 Minuten, behandelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Flächengebinde bzw. Garn bei Temperaturen zwischen etwa 8°C und etwa 250°C, vorzugsweise zwischen etwa 31°C und etwa 197°C, behandelt wird.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck bei der Behandlung zwischen etwa 30 bar und etwa 300 bar variiert wird.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als überkritisches Fluid Alkane, Ammoniak, Fluor-Chlor-Alkane, Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid jeweils allein oder in Mischung eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem überkritischen Fluid ein Moderator zugesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Moderator Wasser ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Moderator Tenside, insbesondere nichtionische und/oder anionische Tenside, verwendet werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Moderator in dem überkritischen Fluid in einer Konzentration zwischen etwa 1 Vol.-% und etwa 10 Vol.-%, vorzugsweise zwischen etwa 2 Vol.-% und etwa 5 Vol.-%, vorhanden ist. 5
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Flächegebilde bzw. Garn in einem Flottenverhältnis zwischen etwa 1 : 3 bis 1 : 100, vorzugsweise etwa 1 : 8 bis 1 : 25, behandelt wird.
11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß während der Behandlung das überkritische Fluid kontinuierlich gereinigt wird.
12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Behandlung verwendete Fluid durch Expansion regeneriert wird. 10
13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß während der Behandlung der Druck, die Temperatur und/oder das Volumen des Fluids verändert werden.
14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste Behandlung mit einem nicht überkritischen Fluid und anschließend eine zweite Behandlung mit einem Fluid im überkritischen Zustand durchgeführt wird. 15
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß bei der ersten Behandlung ein anderes Fluid verwendet wird als bei der zweiten Behandlung.
16. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Flächegebilde bzw. Garn auf einen Warenträger aufgewickelt und im aufgewickelten Zustand behandelt wird. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.